

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007435

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/50

(21)Application number : 10-180371

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1998

(72)Inventor : SAWABE YOSHINARI
SAEGUSA KUNIO

(54) CERIUM-BASE OXIDE SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce a high density cerium-base oxide sintered compact having $\geq 99\%$ relative density by a method effective also as an industrial method with good reproducibility at a low cost.

SOLUTION: An oxide mixture contg. 50-99.9 mol.% cerium oxide having 1.6-16 m²/g BET specific surface area and a particle size distribution in which D50 is 0.1-1 μm and D90/D10 is ≤ 5 when the particle diameters of cumulative 10%, cumulative 50% and cumulative 90% from the fine particle side of the cumulative particle size distribution of the cerium oxide are represented by D10, D50 and D90, respectively, and 0.1-50 mol.% one or more oxides selected from oxides of rare earth metals other than cerium, magnesium oxide, etc., is compacted and sintered in the temp. range of 1,500-1,600° C to produce the objective cerium-base oxide sintered compact.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7435

(P 2 0 0 0 - 7 4 3 5 A)

(43) 公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51) Int. Cl. ⁷
C04B 35/50

識別記号

F I
C04B 35/50

ターコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-180371

(22) 出願日 平成10年6月26日(1998.6.26)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 沢辺 佳成
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(72) 発明者 三枝 邦夫
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 セリウム系酸化物焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 99%以上の相対密度を有する高密度の焼結体を、再現性良く、容易に、しかも安価に調製することが可能であり、工業的な方法としても有効なセリウム系酸化物焼結体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (1) BET比表面積が $1.6 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D50、D90としたとき、D50が $0.1 \sim 1 \mu$ で、D90/D10が5以下である粒度分布を有する酸化セリウムを50~99.9モル%含み、更にセリウム以外の希土類金属酸化物、酸化マグネシウム等の1種以上を0.1~50モル%含む混合酸化物を成形して焼結温度の範囲が 1500°C 以上 1600°C 以下で焼結すること相対密度が99%以上であるセリウム系酸化物焼結体の製造方法。

(2) 上記(1)記載の製造方法で得られるセリウム系酸化物焼結体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】BET比表面積が $1.6 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D50、D90としたとき、D50が $0.1 \sim 1 \mu$ で、D90/D10が5以下である粒度分布を有する酸化セリウムを50～99.9モル%含み、更にセリウム以外の希土類金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタルの1種以上を0.1～50モル%含む混合酸化物を成形して焼結することを特徴とするセリウム系酸化物焼結体の製造方法。

【請求項2】セリウム以外の希土類金属酸化物が、酸化サマリウムまたは酸化ガドリニウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】セリウム系酸化物焼結体の相対密度が99%以上である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】焼結温度の範囲が 1500°C 以上 1600°C 以下である請求項1乃至3記載の製造方法。

【請求項5】酸化物セリウムが、水酸化セリウム粉末をハロゲン化水素ガス又はハロゲンガスを1体積%以上含有する雰囲気下で焼成して得られる粉末である請求項1乃至4記載の製造方法。

【請求項6】請求項1乃至5記載の製造方法で得られるセリウム系酸化物焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池(SOFC)、高温水蒸気電解装置等の電解質部材に利用可能なセリウム系酸化物焼結体の製造方法及びそれから得られる該焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】これ迄に、セリウム系酸化物焼結体の製造方法については、例えば、特開平8-169713号公報に、セリウムとその他の金属元素を共沈法により複合塩沈殿物として得、得られた複合塩沈殿物を焼成することで易焼結性の原料を得る方法が、また、ジャーナル・オブ・ヨーロピアン・セラミック・ソサイアティ(Journal of European Ceramic Society)第15巻、第939頁(1995年)に、水熱合成法によりセリウムとその他の金属の複合酸化物の微粒子が得られることが報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の方法では、 1450°C と比較的低温で98.6%の相対密度と従来よりは高い密度を得ているが、それ以上焼結温度を上げて99%以上の相対密度の焼結体は得られず、また、後者の方法は、高压下での合成であり、得られる複合酸化物が高価になるという点と、焼結体の粒子が 0.1μ 以下の微粒子であるため取り扱いが難しいと

いう点に問題があった。本発明の目的は、99%以上の相対密度を有する高密度の焼結体を、再現性良く、容易に、しかも安価に調製することが可能であり、工業的な方法としても有効なセリウム系酸化物焼結体の製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の粒度分布を有する酸化セリウムを含む混合酸化物を用いることによって、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の(1)～(6)に関するものである。

(1) BET比表面積が $1.6 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D50、D90としたとき、D50が $0.1 \sim 1 \mu$ で、D90/D10が5以下である粒度分布を有する酸化セリウムを50～99.9モル%含み、更にセリウム以外の希土類金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタルの1種以上を0.1～50モル%含む混合酸化物を成形して焼結することを特徴とするセリウム系酸化物焼結体の製造方法。

(2) セリウム以外の希土類金属酸化物が、酸化サマリウムまたは酸化ガドリニウムである上記(1)記載の製造方法。

(3) セリウム系酸化物焼結体の相対密度が99%以上である上記(1)または(2)記載の製造方法。

(4) 焼結温度の範囲が 1500°C 以上 1600°C 以下である上記(1)乃至(3)記載の製造方法。

(5) 酸化物セリウムが、水酸化セリウム粉末をハロゲン化水素ガス又はハロゲンガスを1体積%以上含有する雰囲気下で焼成して得られる粉末である上記(1)乃至(4)記載の製造方法。

(6) 上記(1)乃至(5)記載の製造方法で得られるセリウム系酸化物焼結体。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく説明する。本発明におけるセリウム系酸化物焼結体は、酸化セリウムと後述する特定の金属酸化物の混合酸化物を用いて得られる焼結体で相対密度が99%以上であることを示す。この際の焼結体の相対密度とは、相対密度

(%) = (見かけ密度/理論密度) × 100で算出した値である。ここで理論密度とは、測定する焼結体を粉砕して得られた粉末の格子定数を、塩化ナトリウムを内部標準として(200)面の回折を基準にして、試料(焼結体)の回折角を補正して求め、その値から算出した値である。また見掛け密度は、JIS Z 8807-1976およびJIS R 2205-1992の測定法に準じてアルキメデス法(浮力法)で求めた値である。

【0006】本発明におけるセリウム系酸化物焼結体の

酸化セリウム含有量は、50～99.9モル%であることが好ましく、さらに好ましくは70～99.9モル%である。本発明における焼結前の酸化セリウムは易焼結性であることが特徴であり、その含有量が少なくなるとは、焼結性が悪くなり、焼結体の相対密度が99%以上にならない。

【0007】本発明におけるセリウム系酸化物焼結体は、前記酸化セリウムの他に、セリウム以外の希土類金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタルの1種以上を含む。前記希土類金属酸化物としては、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム等を挙げることができる。これらの成分は、公知のセリウム系酸化物焼結体の有効成分として知られた成分である。好ましくは酸化サマリウム、酸化ガドリニウムを含むことで、より高いイオン導電性を示すことから、固体電解質型燃料電池の電解質部材には適している。

【0008】本発明のセリウム系酸化物焼結体の製造方法において原料として用いる酸化セリウムは、BET比表面積が $1.6 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを示す。ここでBET比表面積はマイクロメリテック社製フローソープIIを用いて測定された値である。BET比表面積が $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも低い場合は、粉末の一次粒子径が大きいことに相当し、焼結が困難になる。逆に $16 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合は、粉末の一次粒径が小さいことに相当し、凝集したり、取り扱いが難しくなるという点で好ましくない。

【0009】また、該酸化セリウムは、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径をそれぞれD10、D50、D90としたとき、D50が $0.1 \sim 1 \mu$ で、D90/D10が5以下である粒度分布を有することを示す。ここで累積粒度分布はレーザー散乱法を測定原理とするマルバーン社製マスターサイザーを用いて測定された値である。D50が 1μ よりも大きい場合、粒子が凝集していることを示し、焼結が困難になる。また、D90/D10が5よりも大きい場合は、粒子径のばらつきが大きくなりことで焼結性が悪くなり、本発明のような高密度焼結体は得られない。

【0010】本発明のセリウム系酸化物焼結体の製造方法において原料として用いる酸化セリウムは、例えば、水酸化セリウムを原料として、ハロゲン化水素ガスを含む雰囲気ガス中で、好ましくは雰囲気ガスの全体積に対してハロゲン化水素ガス1体積%以上、より好ましくは5体積%以上、さらに好ましくは10体積%以上の雰囲気ガス中にて焼成して得られる。雰囲気ガスであるハロゲン化水素ガスの希釈ガスとしては、窒素、水素あるいはアルゴン等の不活性ガスおよび空気を用いることができる。このような雰囲気ガス中で焼成することによ

り、前記のような焼結性に優れた酸化セリウム粉末を得ることができる。

【0011】ハロゲン化水素ガスの代わりにハロゲンガスを用いることもできる。水酸化セリウムを原料として、ハロゲンガスを含む雰囲気ガス中で、好ましくは雰囲気ガスの全体積に対してハロゲンガス1体積%以上、より好ましくは5体積%以上、さらに好ましくは10体積%以上の雰囲気ガス中にて焼成する。雰囲気ガスであるハロゲンガスの希釈ガスとしては、窒素、水素あるいはアルゴン等の不活性ガスおよび空気を用いることができる。このような雰囲気ガス中で焼成することにより、前記のような焼結性に優れた酸化セリウム粉末を得ることができる。

【0012】該焼成温度の範囲は、好ましくは600℃以上1200℃以下、より好ましくは800℃以上1100℃以下である。この温度範囲に制御して焼成することにより、工業的に有利な生成速度で、生成する酸化セリウム粒子同士の凝集が起こりにくく、焼成直後でも粒度分布の狭い酸化セリウム粉末を得ることができる。

【0013】酸化セリウムと混合する金属酸化物の形状は必ずしも限定されないが、酸化セリウムと平均粒径、比表面積が近い粉末であることが望ましい。そうした粉末を用いることで、混合工程の際に酸化セリウムとの十分な混合状態を得ることができる。

【0014】混合方法も特に限定されず、酸化セリウムと前記の金属酸化物が十分な混合状態が得られる方法であればよい。ボールミル等の媒体攪拌ミルを用いると混合と同時に粉末の凝集を崩す効果も得られ、より好ましい。

【0015】本発明のセリウム系酸化物焼結体の製造方法は、前述の混合酸化物を、焼結温度1500～1600℃の範囲で焼結する。焼結時間は焼結温度に依存し、99%以上の密度が得られるまで行うことが必要である。

【0016】なお、セリウム系酸化物焼結体は低温で高いイオン導電性を有することから、従来から使用されている酸化ジルコニウム焼結体に代わる材料として、固体電解質型燃料電池(SOFC)、高温水蒸気電解装置等の電解質部材への利用がなされ、高強度およびガス拡散の抑制といった物性等が望まれており、高密度なセリウム系酸化物焼結体を用いることにより実現出来ると言われている。

【0017】

【発明の効果】本発明のセリウム系酸化物焼結体の製造方法は、安価である。更に、本発明の製造方法では、このような焼結体を、再現性良く、しかも安価で容易に得ることができ、工業的に有利な方法であり、この方法により得られる高密度なセリウム系酸化物焼結体は固体電解質型燃料電池(SOFC)、高温水蒸気電解装置等の電解質部材への利用が可能である。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】実施例1

塩化セリウム水溶液（高純度化学製：2.5モル／リットル）をアンモニア水で中和し、得られた沈殿物を、ろ過、水洗、乾燥して水酸化セリウム乾燥物を調整した。次いで得られた該乾燥物を石英製のポートに充填した。充填量は40g、充填深さは10mm程度とした。焼成は石英製炉芯管（直径160mm、長さ1600mm）を挿入した高温管状型電気炉（株式会社モトヤマ製）で行った。昇温速度は、900℃までは5℃／分とした。雰囲気ガスとしては、室温（約20℃）から400℃までは空気のみを流し、400℃から50体積％の塩化水素ガス（空気希釈）を流しながら、900℃で1時間焼成した後、空気のみを流して冷却し、酸化セリウム粉末を得た。塩化水素ガスは鶴見ソーダ（株）製のボンベ塩化水素（純度99.9％）を用いた。

【0020】得られた酸化セリウムは測定の結果、BET比表面積が7.3m²／gで、D50が0.47μ、D90／D10が2.8であった。この酸化セリウム8gと酸化サマリウム（高純度化学製）2gを、250ミリリットルのポリエチレン製の容器に投入、同時に5mmφのジルコニア製のボール500gとエタノール52gを投入・密栓し、6時間のボールミル処理を行った。次いで、脱エタノール、乾燥し、混合酸化物を得た。

【0021】得られた混合酸化物1.5gを直径13mmの円板状に成形し、電気炉を用いて昇温速度200℃／時間の条件で焼結温度1600℃まで昇温し、大気中で2時間、その温度で焼結した。その後降温速度200℃／時間の条件で室温まで冷却して焼結体を得た。得られた焼結体の見かけ密度をJISZ8807-1976

およびJISR2205-1992の測定法に準じてアルキメデス法（浮力法）で求めた結果、7.13g／cm³の見かけ密度で、理論密度から計算される相対密度は99.7％であった。尚、理論密度は得られた焼結体を粉砕し、粉末X線回折パターンを求めて、格子定数より計算した。

【0022】実施例2

実施例1と同様の条件で、焼結温度と焼結時間を1500℃、10時間に変えて、焼結体を作製した。得られた焼結体の見かけ密度は7.11g／cm³で、理論密度から計算される相対密度は99.4％であった。

【0023】実施例3

実施例1と同様の条件で、酸化サマリウムの代わりに、酸化ガドリニウム（日本イットリウム製）を用いて、焼結体を作製した。得られた焼結体の見かけ密度は7.21g／cm³で、理論密度から計算される相対密度は99.8％であった。

【0024】比較例1

酸化セリウムに市販品（阿南化成製）を用いて、実施例1と同様の条件で焼結体を作製した。用いた酸化セリウムは測定の結果、BET比表面積が23m²／gで、D50が0.49μ、D90／D10が6.9であった。得られた焼結体の見かけ密度は7.07g／cm³で、理論密度から計算される相対密度は98.7％であった。

比較例2

実施例1と同様の条件で、焼結温度と焼結時間を1400℃、10時間に変えて、焼結体を作製した。得られた焼結体をX線回折測定したところ、セリウム系酸化物以外に酸化サマリウムの結晶相が同定されており、酸化セリウムと酸化サマリウムの反応が完全には進行していなかった。